

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

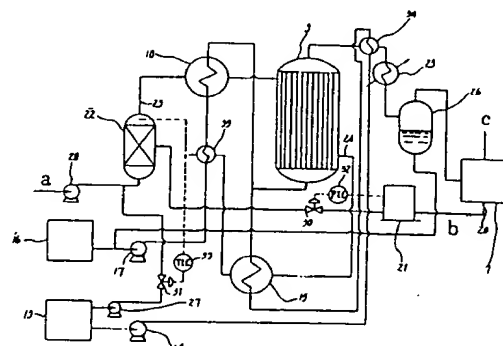
**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(54) PRODUCTION OF HYDROGEN BY METHANOL REFORMING AND APPARATUS THEREFOR

- (11) 2-160601 (A) (43) 20.6.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-317215 (22) 15.12.1988
 (71) KAWASAKI HEAVY IND LTD (72) YUKIO KUBO(3)
 (51) Int. Cl.⁵. C01B3/32

PURPOSE: To provide a compact process for the production of high-purity hydrogen by steam-reforming of methanol in high thermal efficiency and to prevent the deposition of carbon in an evaporator by using a catalytic combustion system and separately feeding methanol and water.

CONSTITUTION: High-purity hydrogen is produced by reforming methanol vapor with steam and purifying the produced hydrogen. The process is carried out as follows. Methanol and water are supplied to separate evaporators (methanol evaporator 15 and water evaporator 18). Combustion gas generated by the catalytic combustion 22 of off-gas 21 generated by the hydrogen purification 7 is used for the evaporation of water 18, then for the reforming of methanol 3 and finally for the evaporation of methanol 15.



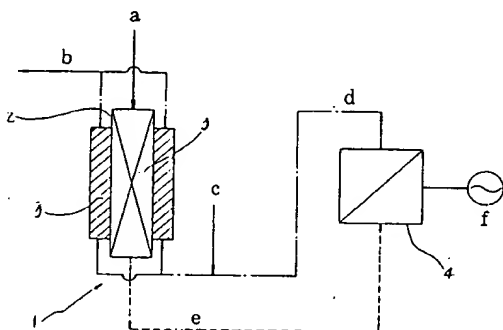
3: reformer, 7: hydrogen refining apparatus, 13: methanol tank, 14: methanol pump, 16: water tank, 17: water pump, 21: off-gas storage tank, 22: catalytic combustion apparatus, 25: cooler, 26: steam separator, 27: auxiliary fuel pump, 28: air blower, 29: water pre-heater, 33: methanol pre-heater, 34: methanol pre-heater, a: air, b: off-gas, c: high-purity hydrogen

(54) REFORMING OF FUEL FOR FUEL CELL

- (11) 2-160602 (A) (43) 20.6.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-317214 (22) 15.12.1988
 (71) KAWASAKI HEAVY IND LTD (72) YUKIO KUBO(3)
 (51) Int. Cl.⁵. C01B3/38, H01M8/06

PURPOSE: To reduce the temperature of a combustion catalyst in the reforming of a fuel for a fuel cell by the steam-reforming of hydrocarbons and to solve the problem of heat-resistance of the combustion catalyst by combining the catalytic combustion of off-gas of fuel cell out of a reforming reaction tube and the partial oxidation of stock hydrocarbons in a reforming catalyst layer.

CONSTITUTION: A reforming stock gas composed mainly of hydrocarbons is supplied to a reaction tube 2 of a fuel reformer 1 packed with a reforming catalyst 3 and is reformed with steam by heating the reforming catalyst layer 3 from the outside of the reaction tube 2 to produce a hydrogen-rich reformed gas for fuel cell. The above steam-reforming process is added with the following steps. Oxygen or air is added to the reforming stock gas at the inlet of the reforming catalyst layer 3 to heat the reforming catalyst layer 3 from inside by the partial oxidation of the stock hydrocarbons and, at the same time, the low-calorific gas composed mainly of the off-gas of the fuel cell 4 is subjected to catalytic combustion in a combustion catalyst layer 5 outside of the reaction tube 2 to heat the reforming catalyst layer 3 from outside.



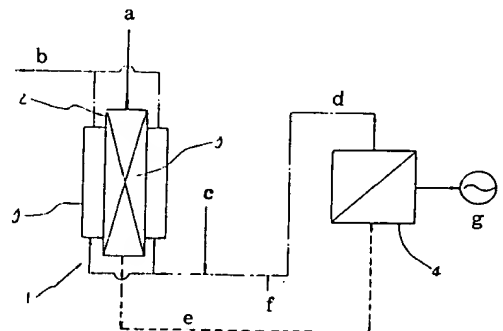
a: hydrocarbon + steam + oxygen (or air), b: combustion gas, c: air for combustion, d: off-gas of fuel cell, e: reformed gas, f: electric power

(54) REFORMING OF FUEL FOR FUEL CELL

- (11) 2-160603 (A) (43) 20.6.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-317213 (22) 15.12.1988
 (71) KAWASAKI HEAVY IND LTD (72) YUKIO KUBO(3)
 (51) Int. Cl.⁵. C01B3/40, B01J23/46, H01M8/06

PURPOSE: To shorten the starting time of a reformer and prevent the occurrence of carbon-deposition reaction by supporting rhodium on a catalyst carrier consisting of a heat-resistant inorganic substance and using the rhodium as a catalyst for steam-reforming process combined with a partial oxidative exothermic reaction.

CONSTITUTION: A reforming stock gas composed mainly of hydrocarbon is supplied to a reaction tube 2 of a fuel reformer 1 packed with a reforming catalyst 3 and the reforming catalyst layer 3 is heated from the outside of the reaction tube 2 to effect the steam-reforming of the hydrocarbon and produce a hydrogen-rich reformed gas for fuel cell. The above steam-reforming process has the following construction. Oxygen or air is added to the reforming stock gas at the inlet of the reforming catalyst layer 3 to heat the layer 3 from inside by the partial oxidation of the stock hydrocarbon. The reforming catalyst 3 is produced by supporting rhodium on a porous catalyst carrier consisting of a heat-resistant inorganic substance composed mainly of zirconium oxide, magnesium oxide, silicon oxide, aluminum oxide, etc., or their mixture.



4: fuel cell, 5: combustor, a: hydrocarbon + steam + oxygen (or air), b: combustion gas, c: air for combustion, d: off-gas of fuel cell, e: reformed gas, f: natural gas for assisting combustion, g: electric power

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-160603

⑬ Int. Cl.[°]

C 01 B 3/40
B 01 J 23/46
H 01 M 8/06

識別記号

3 1 1 Z
R

庁内整理番号

8518-4G
8017-4G
7623-5H

⑭ 公開 平成2年(1990)6月20日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全7頁)

⑮ 発明の名称 燃料電池用燃料改質方法

⑯ 特 願 昭63-317213

⑰ 出 願 昭63(1988)12月15日

⑱ 発 明 者 久 保 幸 雄 兵庫県明石市川崎町1番1号 川崎重工業株式会社技術研究所内
⑲ 発 明 者 高 谷 芳 明 兵庫県明石市川崎町1番1号 川崎重工業株式会社技術研究所内
⑳ 発 明 者 亀 田 孝 志 兵庫県神戸市中央区東川崎町3丁目1番1号 川崎重工業株式会社神戸工場内
㉑ 発 明 者 中 西 誠 一 兵庫県神戸市中央区東川崎町3丁目1番1号 川崎重工業株式会社神戸工場内
㉒ 出 願 人 川崎重工業株式会社 兵庫県神戸市中央区東川崎町3丁目1番1号
㉓ 代 理 人 弁理士 塩 出 真 一

明 細 書

1. 発明の名称

燃料電池用燃料改質方法

2. 特許請求の範囲

1 炭化水素を主成分とする改質原料ガスを、改質触媒を充填した燃料改質装置の反応管に供給するとともに、反応管外部から改質触媒層を加熱し水蒸気改質して、水素リッチな燃料電池用改質ガスを製造する水蒸気改質方法において、

改質触媒層入口の改質原料ガス中に酸素または空気を添加し、原料炭化水素の部分酸化により改質触媒層内部から加熱し、改質触媒として、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化珪素、酸化アルミニウムなどの単体または混合物を主成分とする耐熱性無機質からなる多孔質の触媒担体に、ロジウムを担持して形成した触媒を使用することを特徴とする燃料電池用燃料改質方法。

2 請求項1記載の水蒸気改質方法において、改質触媒層入口の改 原料ガス中に酸素または

空気を添加し、原料炭化水素の部分酸化により改質触媒層内部から加熱し、改質触媒として、酸化マグネシウム、酸化珪素、酸化アルミニウムなどの単体または混合物を主成分とする耐熱性無機質からなる多孔質の触媒担体に、予め酸化ジルコニウムを被覆しロジウムを担持して形成した触媒、または予め酸化ジルコニウムにロジウムを担持した触媒を、上記多孔質の触媒担体に被覆して形成した触媒を使用することを特徴とする燃料電池用燃料改質方法。

3 請求項1記載の水蒸気改質方法において、改質触媒層入口の改質原料ガス中に酸素または空気を添加し、原料炭化水素の部分酸化により改質触媒層内部から加熱し、改質触媒を充填する反応管の改質原料ガス入口部に、炭化水素の酸化反応に対し有効な活性を示す白金、パラジウムなどの金属を担持してなる酸化触媒を全部または大部分を占めるように充填し、反応管の改質原料ガス入口部より後流部に改質触媒を全部または大部分を占めるように充填して形成し

た触媒層を使用することを特徴とする燃料電池用燃料改質方法。

4 請求項1記載の水蒸気改質方法において、改質触媒層入口の改質原料ガス中に酸素または空気を添加し、原料炭化水素の部分酸化により改質触媒層内部から加熱し、改質触媒を充填する反応管の改質原料ガス入口部に、炭化水素の酸化反応および水蒸気改質反応の両方に有効な特性を示す請求項1または2記載のロジウム担持触媒を充填し、反応管の改質原料ガス入口部より後流部に、耐熱性無機質からなる多孔質の触媒担体にニッケルを担持してなる改質触媒を充填して形成した触媒層を使用することを特徴とする燃料電池用燃料改質方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、炭化水素を主成分とする改質原料ガスを燃料改質装置（リフォーマー）に供給し水蒸気改質して、水素リッチな燃料電池用改質ガスを製造する水蒸気改質方法において、原料炭化水素

化発熱反応とリフォーミング反応とが起り始める温度が高温度であるので、炭素析出反応が起り易いという不都合があるほか、昇温・予熱に要する時間が長くなり、燃料電池の起動時間が遅くなるという不都合がある。

なお、上記の特開昭56-91844号公報には、 Rb/ZrO_2 触媒を部分酸化を併用した燃料電池用リフォーマーに使用することについては、何ら示唆されていない。

本発明は上記の点に鑑みなされたもので、 Rb/ZrO_2 などの低温で高活性な触媒を、部分酸化発熱反応を併用するリフォーミング触媒として用いることにより、リフォーマー起動時間を短縮することができる、かつ、炭素析出反応が起るのを防止することができる燃料電池用燃料改質方法を提供することを目的とするものである。

(課題を解決するための手段および作用)

上記の目的を達成するために、本発明の燃料電池用燃料改質方法は、第1図および第2図に示すように、炭化水素を主成分とする改質原料ガスを、

を部分酸化して改質触媒層を内部から加熱するとともに、低温で高活性なロジウム/酸化ジルコニウム (Rb/ZrO_2) 系触媒を使用することにより、効率よく燃料電池用燃料に改質することができる方法に関するものである。

(従来の技術)

燃料電池の発電用燃料ガスとなる水素を主成分とする改質ガスを製造する燃料電池用リフォーマーの起動・停止および負荷追従性能を向上させる方法として、リフォーミング触媒層に酸素（または空気）を少量添加し、部分酸化発熱反応を併発させ、触媒層で直接的に伝熱制御する方法を、本出願人は既に特許出願している（特願昭63-4037号）。

従来、特開昭56-91844号公報には、ロジウム (Rb)、酸化ジルコニウム (ZrO_2) を組成に含む炭化水素の水蒸気改質反応用触媒が開示されている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、上記の特願昭63-4037号の方法では、通常のニッケル系触媒を用いると、部分酸

改質触媒を充填した燃料改質装置1の反応管2に供給するとともに、反応管外部から改質触媒層3を加熱し水蒸気改質して、水素リッチな燃料電池用改質ガスを製造する水蒸気改質方法において、

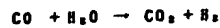
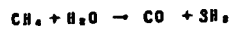
改質触媒層3入口の改質原料ガス中に酸素または空気を添加し、原料炭化水素の部分酸化により改質触媒層3内部から加熱し、改質触媒として、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、酸化マグネシウム (MgO)、酸化珪素 (SiO_2)、酸化アルミニウム (Al_2O_3) などの単体または混合物を主成分とする耐熱性無機質からなる多孔質の触媒担体6に、ロジウム7を担持して形成した触媒を使用するものである。4は燃料電池、5は燃焼器である。

燃焼器5は、バーナーにより燃焼する形式のもの、または燃焼触媒を充填して触媒燃焼させる形式のものなどが用いられる。また燃焼器5へ供給する燃料としては、燃料電池4のオフガス、またはこのオフガスに助燃用天然ガスを添加したものなどが用いられる。

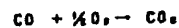
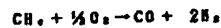
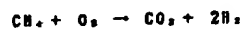
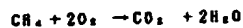
また、本発明の方法において、酸素または空気

は、予め改質原料ガス中に添加してもよく、あるいは、反応管2の入口部に添加してもよい。

本発明の方法において、「部分酸化」とは、



などで表わされるスチームリフォーミング反応に加えて、リフォーミング原料に少量の酸素（または空気）を添加することにより、下記のような、一種の触媒酸化（燃焼）反応を併発させることを言う。



反応管2内に供給された炭化水素（たとえば天然ガス）、水素気、酸素（または空気）が、前記の反応式により改質されて生成する改質ガス（ H_2 を主成分とし、 CO 、 CO_2 、未反応 CH_4 、 H_2O を含む

ガス）は、燃料電池4に供給され、改質ガスのうち約70～80%が発電のための電気化学反応に利用される。残りのオフガス（ H_2 、 CO 、 CO_2 、 H_2O などを含むガス）に、必要に応じて助燃用天然ガス、燃焼用空気が添加された後、燃焼器5に供給され、燃焼してリフォーミング反応熱源として利用される。

また、第3図に示すように、改質触媒層入口の改質原料ガス中に酸素または空気を添加し、原料炭化水素の部分酸化により改質触媒層内部から加熱し、改質触媒として、酸化マグネシウム（ MgO ）、酸化珪素（ SiO_2 ）、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）などの単体または混合物を主成分とする耐熱性無機質からなる多孔質の触媒担体6aに、予め酸化ジルコニウム8（ ZrO_2 ）を被覆しこの酸化ジルコニウム8にロジウム7を担持して形成した触媒、または第4図に示すように、予め酸化ジルコニウム8にロジウム7を担持した触媒を、上記多孔質の触媒担体6aに被覆して形成した触媒を使用することもできる。

この場合は、高価な ZrO_2 の使用量を減らすことができるので、触媒価格を低廉化できるという利点がある。

また、第5図に示すように、改質触媒層入口の改質原料ガス中に酸素または空気を添加し、原料炭化水素の部分酸化により改質触媒層内部から加熱し、改質触媒を充填する反応管の改質原料ガス入口部に、炭化水素の酸化反応に対し有効な活性を示す白金、パラジウムなどの金属を担持してなる酸化触媒10を全部または大部分を占めるように充填し、反応管の改質原料ガス入口部より後流部に改質触媒11を全部または大部分を占めるように充填して形成した触媒層を使用することもできる。改質触媒11としては、Pt系触媒、第2図または第3図に示すRh系触媒が用いられる。

この場合は、酸化触媒10における酸化発熱反応により、水素気改質吸着反応の熱源を供給することができる。

なお、第5図に示す成の代りに、第7図に示すように、反応管の改質原料ガス入口部に、酸化

触媒10を多く充填し、入口部より後流部に改質触媒11を多く充填するようにする場合もある。

さらに、第6図に示すように、改質触媒層入口の改質原料ガス中に酸素または空気を添加し、原料炭化水素の部分酸化により改質触媒層内部から加熱し、改質触媒を充填する反応管の改質原料ガス入口部に、炭化水素の酸化反応および水素気改質反応の両方に有効な活性を示す請求項1（第2図）または2（第3図）記載のロジウム担持触媒12を充填し、反応管の改質原料ガス入口部より後流部に、耐熱性無機質からなる多孔質の触媒担体6aにニッケルを担持してなる改質触媒13を充填して形成した触媒層を使用することもできる。

ロジウム担持触媒12としては、第2図または第3図および第4図に示すRh系触媒が用いられ、改質触媒13としては、低廉なPt系触媒が用いられる。

この場合は、ロジウム担持触媒12の部分で、酸化発熱反応と改質反応とを併発するという特徴がある。

第8図は、 Rh/ZrO_2 系触媒と Ni/Al_2O_3 系市販触媒とを、同一試験条件にて活性比較を行った結果を示すものである。

試験条件は、つぎの如くであった。

- (1) 反応温度・圧力：200～800℃・1[atm]
- (2) ガス条件： H_2O/CH_4 モル比=3.0[mol/mol]
空間速度(SV)= 3.0×10^4 [hr⁻¹]
- (3) 触媒形状他：平均2.0mmの粒径に調整したものを使用
充填量=3.0[cc]

試験方法は、つぎの如くであった。

(1) 触媒の調整方法

- (a) 市販 Ni 系触媒： Al_2O_3 を担体として、 NiO を23wt%含む市販の天然ガシリフォーミング触媒を、粒径調整(粉碎・分級)し、所定の粒径にしたものを使用した。
- (b) Rh/ZrO_2 系触媒：市販の ZrO_2 触媒担体を粒径調整し、 $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ を原料として1000mg/lの溶液とし、室温下で浸漬した後、ロータリーエバポレーターで蒸発乾燥させて得

CH_4 。反応率を算出した。

$$\text{メタン転化率} = \frac{(\text{供給 } CH_4 - \text{改質ガス中未反応 } CH_4)}{(\text{供給 } CH_4)} \times 100 \%$$

第8図から、 Rh/ZrO_2 系触媒は、市販の Ni/Al_2O_3 系触媒よりも、低温で高活性(メタン転化率が高い)であることがわかる。

また、第9図は、 Rh/ZrO_2 系触媒と Ni/Al_2O_3 系触媒とについて、酸化反応に対する活性の比較を行った結果を示すものである。

試験条件および試験方法は、つぎの如くであった。

(1) 反応開始温度の測定

室温から約5℃/minの昇温速度となるように、反応管外部加熱量をコントロール、酸化発熱反応開始は、触媒層温度の上昇速度変化により測定した。

また、反応ガスの冷却器(バイレックスガラス製)壁面にコンデンスする水滴付着、および昇温開始後10分周期でサンプリングした触媒層出口ガスの組成変化から、反応開始温度を検討した。

た固形物を、さらに乾燥器にて乾燥後、400～800℃で H_2 還元したものを活性評価試験に用いた。

(2) 活性評価試験方法

常圧・流通式固定充填装型反応器を使用し、原料ガスとして、 CH_4 ボンベガスをオリフィス流量計にて計量して供給した。 H_2O はシリンジ型マイクロフィーダーにて液状で所定流量供給し、気化器にてガス状にした後、 CH_4 ガスと混合し、触媒を充填した反応器に供給した。

反応管は石英ガラス製の内径20mmのものを使用し、触媒層の上部には、原料(CH_4 、 H_2O)ガスの予熱と混合とを良くするため、石英片を充填した。反応温度のコントロールは外熱式の円筒状電気炉加熱および触媒層に挿入した熱電対により行った。

触媒層で反応した改質ガスは、残留する H_2O を冷却コンデンスして分離した後、乾式ガスメーターにて発生ガス流量を測定した後、サンプリングしてガスクロ法にてその組成を測定し、

(2) ガス条件

CH_4 および O_2 は、ボンベガスをオリフィス流量計にて所定流量混合して、触媒層に供給した。また、 O_2/CH_4 モル比は2.0で、 CH_4 の各種酸化反応のうち、 $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ の完全酸化反応の場合の理論量比とした。反応圧力は1atmの大気圧であった。また、ガス供給量は、 $SV = 500 \text{ hr}^{-1}$ となるようにした。これは、実際のリフォーマーと同程度の値である。

(3) 試験装置他

第8図の活性試験で使用した装置と同一の試験装置を使用した。触媒についても、第8図の活性試験と同様のものを使用した。

(実施例)

以下、本発明の実施例を挙げて説明する。

実施例1

試作した触媒の性状およびリフォーミング反応・酸化反応に対する活性試験結果を下表に示す。詳細については第8図の説明と同じである。

(以下余白)

No	担持物質	担体	700℃におけるリ フォーミング反応 性(CH ₄ 転化率)	酸化反応性 (反応開始温度)
1	0.5wt%Rh	ZrO ₂ 単体	97%	320℃
2	"	HgO単体	90%	350℃
3	"	Al ₂ O ₃ 単体	88%	350℃
4	"	HgO表面にZrO ₂ コーティング	95%	320℃
5	0.5wt% Rh/ZrO ₂	HgO担体に被覆	90%	350℃

(1) 第5図に示すように、改質原料ガス入口部にPt、Pd系酸化触媒を充填した場合：リフォーマー起動時に、400℃まで天然ガスのバーナー燃焼ガスで加熱して昇温後、改質原料ガス（天然ガスおよびスチーム）を $SV=2000\text{hr}^{-1}$ で供給しながら、酸素を5%投入すると、触媒層入口部の発熱が顕著に起こり、触媒層入口部の温度が上昇し、順次下流側触媒層の温度も、定格条件の出口部800℃まで迅速に昇温でき、定常運転に達することができた。

この方法を用いることにより、従来のような

量を定格の触媒層温度となるように制御したが、酸化触媒が触媒充填層の全域にわたって存在するため、発熱反応が反応管の流れ方向に分散される結果、温度制御が容易となり、触媒層全域の温度が定常に達するまでの時間が、10%以上短縮できた。

（発明の効果）

本発明は上記のように構成されているので、つぎのような効果を奏する。

(1) Rh/ZrO₂系触媒は、通常のNi系触媒よりも低温で、酸化発熱反応およびリフォーミング反応が起こり始めるので、リフォーマー起動時間を短縮することができる。

(2) 低い水蒸気/カーボン比の条件でも、炭素析出反応が起こりにくいので、改質ガス(wetベース)のH₂分圧を上げることができる。すなわち効率を上げることができる。

(3) Rh/ZrO₂系触媒を部分酸化併用式リフォーマーと組み合わせることにより、お互いの特徴をより効果的に生かすことができる。

バーナー燃焼ガスによる外部加熱のみで昇温するよりも、定常運転に達するまでの時間を約半分まで短縮できた。

(2) 第6図に示すように、改質原料ガス入口部に、上記表中のNo1触媒(Rh/ZrO₂)を充填した場合：リフォーマー起動時に第6図の方法と同様の条件で運転し、同様に起動時間を従来法に比べて1/2に短縮できた。また、リフォーマーの負荷を50%から100%に急増する場合に、原料ガスを増加すると同時に、酸素の添加量をコントロールし、触媒層温度を定格条件に保持したまま、負荷変化を1分以内で行うことができた。

(3) 第7図に示すように、酸化触媒と改質触媒とを、触媒層全域に分散・充填した場合：触媒層入口部にPt系酸化触媒の割合を大きく、出口部の触媒層では、Ni系の改質触媒の割合を大きくするように充填した触媒反応管を用い、負荷を50%から100%に増大する試験を実施した。この時に、原料ガスの増大とともに、酸素添加

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の燃料電池用燃料改質方法を実施する装置の一例を示すフローシート、第2図～第4図は本発明の方法に使用する触媒の構成例を示す説明図、第5図～第7図は本発明の方法に使用する触媒の充填状態を示す説明図、第8図はRh/ZrO₂系触媒とNi/Al₂O₃系市販触媒とについての反応温度とメタン転化率との関係を示すグラフ、第9図はRh/ZrO₂系触媒とNi/Al₂O₃系触媒とについての時間と温度との関係を示すグラフである。

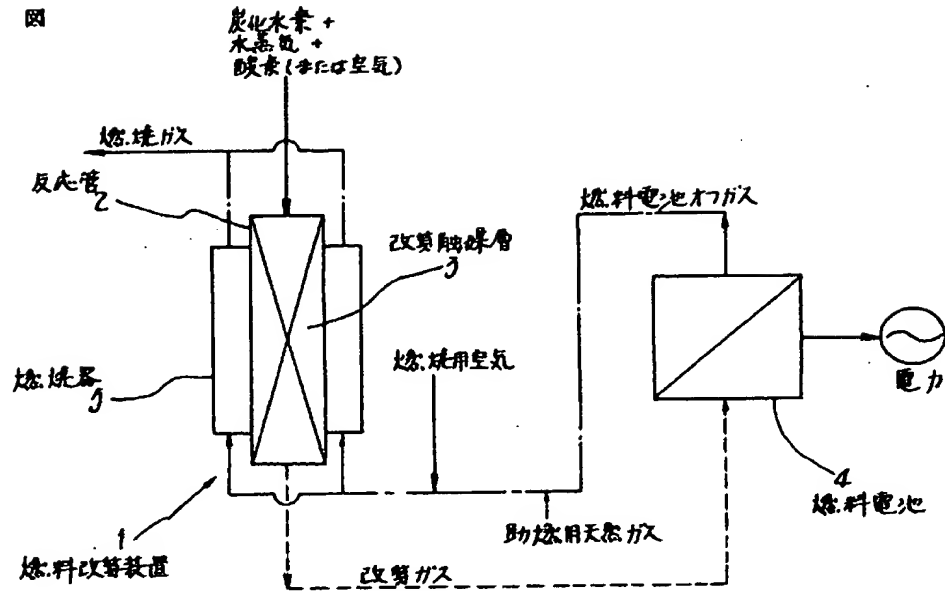
1…燃料改質装置、2…反応器、3…改質触媒層、4…燃料電池、5…燃焼器、6、6a…多孔質の触媒担体、7…ロジウム、8…酸化グルコニウム、10…酸化触媒、11…改質触媒、12…ロジウム担持触媒、13…改質触媒

出願人 川崎重工業株式会社

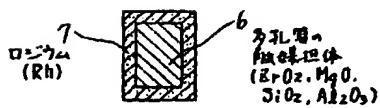
代理人 弁理士 堀出 真一



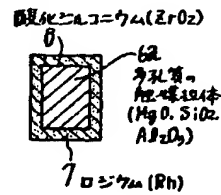
第 1 図



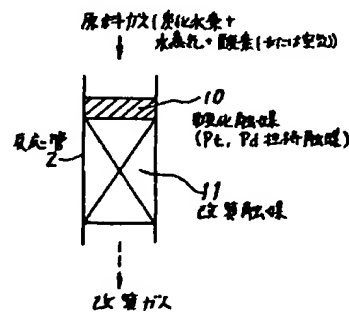
第 2 図



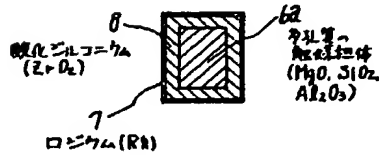
第 4 図



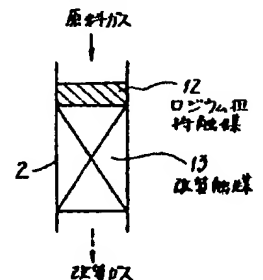
第 5 図



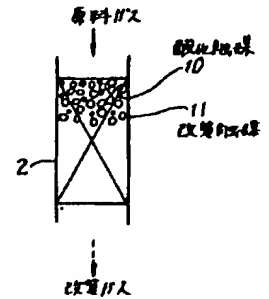
第 3 図



第 6 図



第 7 図



第 9 圖

